

Journal of Organometallic Chemistry, 229 (1982) 131–138
Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

DARSTELLUNG EINER MOLEKULAREN, MONOMEREN THALLIUM(I)-VERBINDUNG MIT EINEM NEUEN CHELATISIERENDEN LIGANDEN

M. VEITH* und R. RÖSLER

Institut für Anorganische Chemie der Technischen Universität Braunschweig, Pockelsstr. 4, D-3300 Braunschweig (B.R.D.)

(Eingegangen den 26. Oktober 1981)

Summary

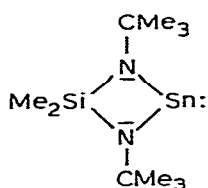
The chelating ligand $\text{Me}_3\text{COSiMe}_2\text{N}(\text{CMe}_3)\text{H}$ (III) can easily be prepared in high yields and has been employed for the synthesis of some metal derivatives. With *n*-butyllithium III forms $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{CO})(\text{Me}_3\text{CNLi})]_2$ (IV), which is found to be dimeric in solution and in the gas phase. When IV is allowed to react with thallium(I) chloride in diethyl ether the monomeric, highly reactive $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{CO})(\text{Me}_3\text{CNTl})$ (II) is formed under precipitation of lithium chloride. The cyclic structure and the physical properties of II can be understood on the basis of isosteric relation to cyclic diazasilastannylenes. II forms the tetramer $(\text{TlOMe})_4$ with methanol and does not add methyl iodide to the metal, the thallium containing product being TlII . With magnesium dichloride in diethyl ether II yields thallium(I) chloride and the spiro compound $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{CO})(\text{Me}_3\text{CN})]_2\text{Mg}$ (VI), in which magnesium exhibits 4-fold coordination.

Zusammenfassung

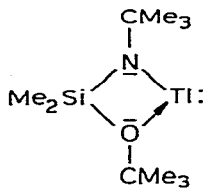
Der chelatisierende Ligand $\text{Me}_3\text{COSiMe}_2\text{N}(\text{CMe}_3)\text{H}$ (III) ist präparativ in hohen Ausbeuten, einfach zugänglich und wurde für die Darstellung einer Reihe von Metallderivaten eingesetzt. Mit *n*-Butyllithium bildet III das in Lösung und Gasphase Dimere $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{CO})(\text{Me}_3\text{CNLi})]_2$ (IV). Mit Thallium(I)chlorid setzt sich IV in Diethylether unter Abspaltung von Lithiumchlorid zu monomerem, sehr reaktivem $\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{CO})(\text{Me}_3\text{CNTl})$ (II) um. Die Ringstruktur und physikalischen Eigenschaften von II kann man mit Hilfe der Isoteriebeziehung zu cyclischen Diazasilastannylenen erklären. II bildet mit Methanol das Tetramer $(\text{TlOMe})_4$ und addiert kein Methyljodid an das Metall. Bei letzterer Umsetzung entsteht Thallium(I)jodid. Behandelt man II mit Magnesiumdichlorid in Diethylether, so entsteht neben Thallium(I)chlorid die Spiro-Verbindung $[\text{Me}_2\text{Si}(\text{Me}_3\text{CO})(\text{Me}_3\text{CN})]_2\text{Mg}$ (VI), in der das Magnesium vierfach koordiniert ist.

Einleitung

Wie wir schon vor längerer Zeit zeigen konnten, lässt sich zweiwertiges Zinn mit Erfolg mittels des Liganden *N,N'*-Di-*t*-butyl-*Si*,*Si*-dimethylsilazan in ein viergliedriges Ringsystem einbauen [1]. Das entstehende cyclische Diazasilastannylen ist monomer [1,2] und trotz seiner grossen Reaktivität [3–6] thermisch sehr stabil. Wir haben uns gefragt, in wie weit es möglich ist, das Ringsystem I abzuändern, um Elemente anderer Hauptgruppen in niedriger Oxidationsstufe zu stabilisieren und damit der molekularen Chemie zugänglich zu machen. Wegen der grossen Beständigkeit der einwertigen Stufe fiel unsere Wahl auf das Element Thallium, das nach dem Isotopieprinzip im Ring II ähnliche Bindungsverhältnisse vorfinden sollte wie das Zinnatom in Ring I.



(I)

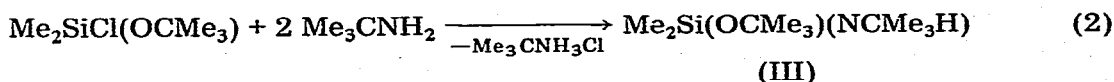


(II)

Im folgenden sind der Syntheseweg zur Thallium(I)-Verbindung II und erste physikalische sowie chemische Eigenschaften dieses "Carbenanalogen" beschrieben.

Zur Darstellung der Thalliumverbindung II

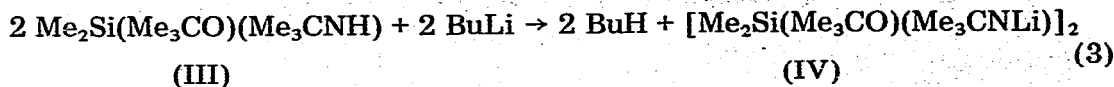
In Anlehnung an die Synthese des Diazasilastannylen I [1] haben wir versucht, II über eine Wurtz-Synthese aus Thallium(I)chlorid und dem Lithiumsalz des entsprechenden Silazanliganden darzustellen. Der Ligand III kann in geringer Ausbeute (13%) als Beiprodukt der photolytischen Zersetzung von Trimethylsilylazid in *t*-Butanol erhalten werden [7]. Wir fanden, dass er sich in hoher Ausbeute jedoch wesentlich einfacher nach Gl. 1 und 2 darstellen lässt.



(III)

Die Reaktionsführung erfolgt in zwei Schritten, ohne dass das als Zwischenprodukt anfallende *t*-Butoxydimethylchloresilan isoliert zu werden braucht. III lässt sich destillativ als reine farblose Flüssigkeit gewinnen. Im ¹H-NMR-Spektrum werden zwei intensitätsgleiche Signale für die *t*-Butylgruppen und ein um 2/3 kleineres Signal für die Methylgruppen am Silicium gefunden (siehe exp. Teil).

Das Silazan III lässt sich sehr einfach mit *n*-Butyllithium in Diethylether als Lösungsmittel in die Lithiumverbindung IV überführen (Gl. 3). IV kann über



(III)

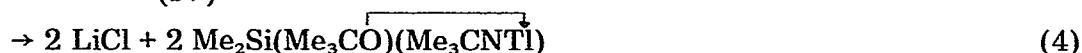
(IV)

Sublimation als farblose, kristalline und analysenreine Verbindung isoliert werden. Bemerkenswert ist die gute Löslichkeit von IV in unpolaren Lösungsmitteln, wie z.B. Benzol. Eine Molmassenbestimmung ergibt ein Ether-freies Dimeres, das auch in der Gasphase als solches existent ist, wie das Massenspektrum von IV zeigt. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von IV weist gegenüber III gleiche Anzahl und Intensitätsverteilung von Signalen aber mit unterschiedlicher Lage auf (experimenteller Teil). Die Einfachheit des Spektrums lässt auf höhere Symmetrie (mindestens C_2 , C_i oder C_s) oder auf Austausch- bzw. Fluktuationsprozesse in IV schliessen. Die Bindigkeit der Lithiumatome dürfte höher als zwei sein; die vorliegenden Daten reichen jedoch nicht für einen Strukturvorschlag für IV aus.

Fügt man zu einer Aufschlammung von Thallium(I)chlorid in Diethylether eine Lösung von IV, so deutet bereits die Gelbfärbung an der Eintropfstelle die in Gl. 4 aufgestellte Reaktion an. Neben Lithiumchlorid erhält man das Ziel-



(IV)

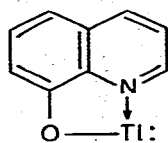


(II)

molekül II in 90% Ausbeute über Destillation unter reduziertem Druck.

Physikalische und chemische Eigenschaften der Thalliumverbindung II

Die neue Thallium(I)verbindung II ist leuchtend gelb und unter Ausschluss von Luft, Feuchtigkeit und Licht unbegrenzt haltbar. Die analytischen Daten bestätigen die Zusammensetzung. In Benzol liegt II monomer vor (Molmassenbestimmung) und stellt somit einen weiteren Vertreter der nur in geringer Zahl bekannten Thallium(I)verbindungen dar, die keine Koordinationspolymere bilden [8]. In den meisten dieser molekularen Verbindungen wird das Thalliumatom durch einen Chelatring zweifach koordiniert, wie z.B. in den schon länger bekannten β -Diketonaten [9,10]. Neben einer "normalen" zwei-Elektronenbindung wird das Elektronendefizit am Thalliumatom durch Addition einer Lewis-Base abgebaut. Bei den beiden das Thalliumatom "umklammernden" Atomen kann es sich um dieselbe Sorte handeln (wie bei β -Diketonaten) oder sie können unterschiedlich sein wie im Falle des Moleküls V [11,12].



(V)

Beim Cyclus II liegt, chemisch gesehen, ein zum Cyclus V inverser Fall vor: das Stickstoffatom des Azasilaoxaliganden bindet das Thalliumatom über eine σ -Bindung, während das Sauerstoffatom durch Donorbindung den Ring schliesst. Die so definierte Struktur folgt aus den spektroskopischen Befunden und dem Vergleich der physikalischen Eigenschaften von II und von dem, in

TABELLE 1

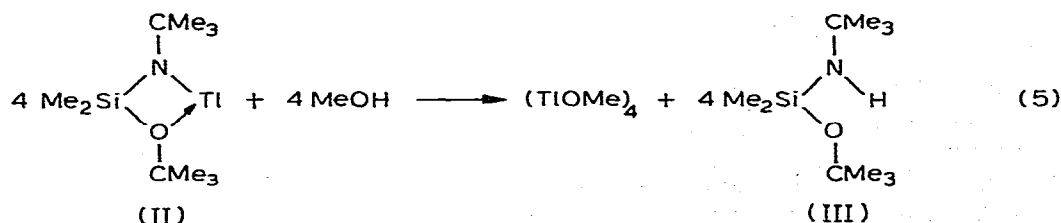
GEGENÜBERSTELLUNG DER PHYSIKALISCHEN EIGENSCHAFTEN VON I UND II

	$C_{10}H_{24}N_2SiSn$ (I)	$C_{10}H_{24}NOSiTl$ (II)
Mol-Masse	319.09	406.76
ρ (g/cm ³) bei 20°C	1.24	1.62
Kp (°C)	55–57/10 ⁻² Torr	52/3 × 10 ⁻³ Torr
Farbe der Flüssigkeit	rot	gelb
Fp (°C)	5	–5
Farbe des kristallinen Feststoffes	gelb ^a	weiss

^a Triklone Phase von I [13].

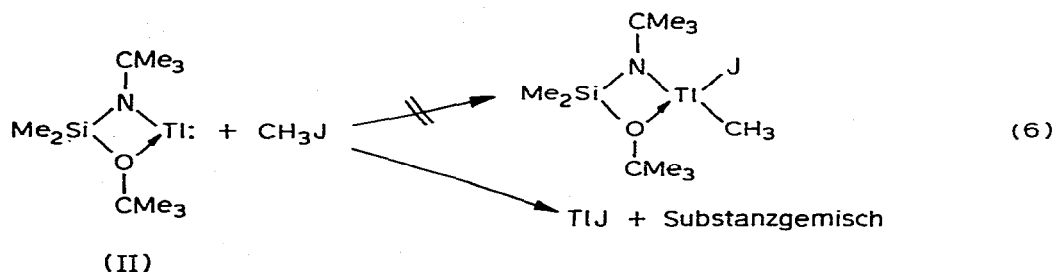
Bezug auf die Aussenelektronenzahl, isosteren 1,3-Di-*t*-butyl-2,2-dimethyl-1,3,2,4λ²-diazasilastannetidin (I). Das ¹H-NMR-Spektrum von IV besteht aus drei Resonanzlinien im Integrationsverhältnis 2/3/3 (exp. Teil), was mit C_s-Symmetrie des Moleküls vereinbar wäre. Noch überzeugender sind die in Tabelle 1 gegenübergestellten physikalischen Daten von I und II: die ähnlichen Festpunkte und Siedepunkte sowie die Farbigeit beider Substanzen weisen auf gleiche Strukturen hin. Beim Phasenübergang flüssig/fest tritt bei II ebenso wie bei I eine schlagartige Farbaufhellung ein, die, wie bei I gezeigt, auf unterschiedliche Strukturen der Moleküle in der Flüssigkeit und im Festkörper zurückgeführt werden kann (Dimerisation von I im Festkörper [13]).

Wir haben uns auch für die chemische Ähnlichkeit zwischen I und II interessiert und einige Umsetzungen mit II durchgeführt. Eine für I charakteristische Reaktion ist die Aminolyse mit Organylaminen, bei der tetramere Organyl-iminostannylene (RNSn)₄ mit cubanartiger Struktur auftreten können [4,14]. Es überrascht daher auch nicht, dass II bei der entsprechenden Alkoholyse im



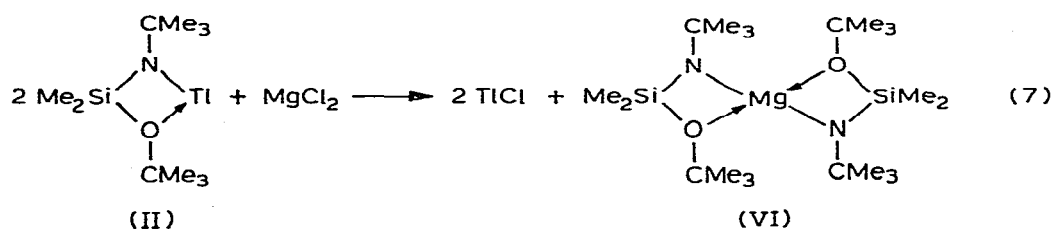
Falle des Methanols das tetramere Thallium(I)methoxid bildet (Gl. 5). Die Reaktion verläuft quantitativ, wobei neben Thalliummethoxid [15,16] auch das Silazan III erhalten wird. Thalliumalkoholate sind isoster zu Iminostannylene, wie ein einfaches Abzählen der Aussenelektronen ergibt: beide bilden cubanartige Molekülstrukturen (Iminostannylene mit kleinen organischen Gruppen wie Methyl treten polymer auf [17]).

Während sich Stannylene in σ-Bindungen einschieben und z.B. Methyljodid addieren [18], führt die entsprechende Reaktion bei II nicht zu einer Thallium-(III)-Verbindung (Gl. 6). Es entsteht vielmehr Thallium(I)jodid, das aus der Toluol-Lösung ausfällt, und ein nicht auftrennbares Substanzgemisch. Diese Reaktion lehrt andererseits, dass bei Anwesenheit von Halogen (in gebundener Form) das Thallium offenbar bestrebt ist, Thallium(I)halogenid zu bilden. Die

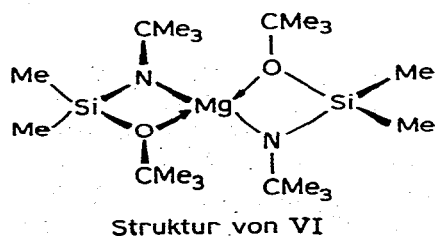


Thalliumverbindung II sollte sich aus diesem Grunde in hervorragender Weise zu Metallaustauschreaktionen mit Elementhalogeniden eignen.

Diesen Überlegungen folgend haben wir, entsprechend Gl. 7, II mit Magnesiumdichlorid in Diethylether umgesetzt. Die Reaktion verläuft quantitativ, wo-



bei die Bildung des schwerlöslichen Thallium(I)chlorids offenbar die Triebkraft der Umsetzung darstellt. VI lässt sich nach Abtrennen des Niederschlags unter reduziertem Druck sublimieren und analysenrein erhalten. Die Verbindung besitzt C_2 -Symmetrie, wie sich zweifelsfrei aus dem ^1H -NMR-Spektrum ablesen lässt. Neben den Singulets für die beiden chemisch unterschiedlichen *t*-Butylgruppen enthält das Spektrum noch zwei weitere Signale für die Silylmethylgruppen, die jeweils nur ein Drittel der Intensität aufweisen (exp. Teil). Der folgende Strukturvorschlag erklärt den Befund:



Da die Vierringe der Spiroverbindung VI nahezu orthogonal zueinander stehen, kommen die Dimethylsilylgruppen jeweils in äquiplanarer Anordnung zu den Ringen zu liegen, an denen sie nicht gebunden sind. Die beiden Methylgruppen der Silyleinheit erhalten unterschiedliche chemische Umgebung und geben daher Anlass zu zwei Resonanzlinien. Das Magnesiumatom ist in VI verzerrt tetraedrisch koordiniert wie in vergleichbaren Komplexen mit zwei β -Diketonat-Liganden [19] und verfügt über eine Achtelektronen-Konfiguration. VI ist isoelektronisch und isostrukturell zu vergleichbaren Spiroverbindungen von Elementen der 4. Hauptgruppe, in denen das Zentralatom aus-

schliesslich an Stickstoffatome gebunden ist (siehe [20] und dort zitierte Literatur).

Schlussbemerkung

Bedingt durch die Stellung der Metallatome im Periodensystem ähneln und unterscheiden sich die strukturgleichen Cyclen I und II in ihren chemischen Eigenschaften. Während das Zinnderivat typische Molekülreaktionen eingeht, erwartet man vom Thalliumderivat die Tendenz zur Salzbildung. Die ersten hier vorgestellten Ergebnisse scheinen diesen Trend zu bestätigen.

Experimenteller Teil

Alle Versuche wurden unter Ausschluss von Sauerstoff und Wasser mit N_2 als Schutzgas in Stock'schen Vakuumapparaturen durchgeführt. 1H -NMR-Spektren erhielten wir auf einem Hitachi Perkin—Elmer R-24B: die angegebenen Zahlenwerte (δ) sind in ppm gegenüber internem Tetramethylsilan angegeben (Integrationen in Klammern); als Lösungsmittel diente in allen Fällen Benzol. Massenspektren wurden bei der GBF-Stöckheim auf einem Varian-Mat CH-7 aufgezeichnet. Die Li-, Mg- und Tl-Werte sind titrimetrisch bestimmt, während die C, H, N-Analysen von der Firma O. Beller, Göttingen, durchgeführt wurden.

t-Butoxy-t-butylamino-dimethylsilan (III). 38 g (0.39 mol) Natrium-t-butylat, aufgeschlämmt in 500 ml Hexan, werden bei Raumtemperatur auf eine Lösung von 41 ml (0.35 mol) frisch destilliertem Dimethyldichlorsilan in 50 ml Hexan getropft. Nach 2 h Kochen unter Rückfluss wird von NaCl abfiltriert. Auf die verbleibende klare Lösung tropft man innerhalb 1.5 h 80 ml (0.75 mol) über KOH getrocknetes und destilliertes t-Butylamin. Nach 4-stündigem Kochen unter Rückfluss wird von entstandenem Hydrochlorid abfiltriert, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand über eine Vigreux-Kolonne fraktioniert destilliert. 60.5 g (0.298 mol) III können bei 55°C/12 Torr gewonnen werden (Ausbeute: 85%). 1H -NMR: Singuletts bei δ 0.20 (2.0), 1.17 (3.0), 1.25 (3.0) [7].

Si-t-Butoxy-Si,Si-dimethyl-N-lithium-N-tert-butylsilazan (IV). 65 ml einer 1.6 molaren Lösung von n-Butyllithium (0.104 mol) in Hexan werden innerhalb 1.5 h zu einer Lösung von 19 g (0.094 mol) III in 150 ml Diethylether getropft. Anschliessend wird 2.5 h unter Rückfluss gekocht. Nach Abziehen der Lösungsmittel wird der Rückstand bei 50°C/10⁻⁴ Torr sublimiert: man erhält 34.2 g farbloses, kristallines IV (Ausbeute: 87%), das bei 85–90°C schmilzt. 1H -NMR: Singuletts bei δ 0.37 (2.0), 1.22 (3.0), 1.35 (3.0).

Anal. von IV. Gef.: C, 57.04; H, 11.53; N, 6.79; Li, 3.64; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 395. $C_{20}H_{48}N_2O_2Si_2Li_2$ (418.67) ber.: C, 57.38; H, 11.56; N, 6.69; Li, 3.31%. Massenspektrum: 418 (Molekülpeak) und 403 ($M^+ - CH_3$).

1,3-Di-t-butyl-2,2-dimethyl-1,2,3,4-tetraazasilaoxoniatallatetidin (II). 2.27 g (0.0054 mol) IV in 20 ml Diethylether werden zu einer Suspension von 2.76 g (0.0115 mol) Thallium(I)chlorid in 25 ml Diethylether getropft. Die Lösung färbt sich gelb und wird zur vollständigen Umsetzung 20 h gekocht. Es empfiehlt sich, das Reaktionsgefäss vor Lichteinwirkung zu schützen! Nach Filtrieren und Abkondensieren des Lösungsmittels wird die verbleibende Flüssigkeit

destilliert. Bei $52^{\circ}\text{C}/3 \times 10^{-3}$ Torr erhält man 3.93 g (0.0097 mol) leuchtend gelbes II, das bei -5°C in einen farblosen, kristallinen Feststoff übergeht (Ausbeute: 89.5%). II sollte unter Ausschluss von Licht aufbewahrt werden!

$^1\text{H-NMR}$: Singulets bei δ 0.33 (2.0); 1.13 (3.0); 1.25 (3.0).

Anal. von II. Gef.: C, 29.50; H, 5.94; N, 3.56; Tl, 49.89; Molmasse (kryoskopisch in Cyclohexan): 404. $\text{C}_{10}\text{H}_{24}\text{NOSiTi}$ (406.76) ber.: C, 29.53; H, 5.95; N, 3.44; Tl, 50.24%.

Umsetzung von II mit Methanol. 0.2 ml (0.8 mmol) II in 3 ml Benzol werden tropfenweise mit 0.02 ml (0.8 mmol) Methanol versetzt. Der sich bildende farblose Feststoff kann durch Erwärmen wieder gelöst werden. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Lösung enthält folgende Signale (Singulets): δ 0.20 (2.0); 1.17 (3.0); 1.25 (3.0); 3.25 (1.0). Die ersten drei Signale können eindeutig III zugeordnet werden, während es sich bei der vierten Resonanzlinie um die des tetrameren Thalliummethanolats handelt [15]. Nach Kristallisation erhält man 0.18 g (0.05 mmol \approx 99%) letzterer Verbindung, deren Zersetzungspunkt von 120°C zur weiteren Charakterisierung verwendet wird [15].

Umsetzung von II mit Methyljodid. Zu einer Lösung von 0.5 ml (0.002 mol) II in 5 ml Toluol werden bei 0°C 0.124 ml (0.002 mol) Methyljodid zugetropft. Es fällt augenblicklich ein Niederschlag von gelbem Thallium(I)jodid, das analytisch charakterisiert wird. Das Filtrat lässt sich nach Abtrennen des Lösungsmittels über Destillation nicht auftrennen.

*1,3,5,7-Tetra-*t*-butyl-2,2,6,6-tetramethyl-1,5-dioxonia-3,7-diaza-2,6-disila-4 λ^4 -magnesia-spiro[3,3]heptan (VI)*. Zu einer Suspension von 0.86 g (0.009 mol) Magnesiumdichlorid in Diethylether werden bei 0°C 4.86 g (3 ml, 0.012 mol) II zugetropft. Anschliessend wird 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Nach Filtration wird die farblose Lösung eingeeengt. Bei $80^{\circ}\text{C}/10^{-5}$ Torr sublimiert VI in farblosen Kristallen, die bei 107°C schmelzen. Ausbeute an VI: 1.5 g (0.0035 mol) (58%). $^1\text{H-NMR}$: Singulets bei δ 0.30 (1.0); 0.36 (1.0); 1.25 (3.0); 1.41 (3.0).

Anal. von VI. Gef.: C, 55.35; H, 11.31; N, 6.43; Mg, 5.66; Molmasse (kryoskopisch in Benzol): 431. $\text{C}_{20}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2\text{Si}_2\text{Mg}$ (429.10) ber.: C, 55.98; H, 11.28; N, 6.53; Mg, 5.67%. Massenspektrum: 428 (Molekülpeak) und 413 ($M^+ - \text{CH}_3$).

Dank

Diese Arbeit wurde mit Hilfe von Forschungsmitteln des Landes Niedersachsen gefördert.

Literatur

- 1 M. Veith, Angew. Chem., 87 (1975) 287; Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 14 (1975) 263.
- 2 M. Veith, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 7.
- 3 M. Veith, O. Recktenwald und E. Humpfer, Z. Naturforsch. B, 33 (1978) 14.
- 4 M. Veith, M.-L. Sommer und D. Jäger, Chem. Ber., 112 (1979) 2581.
- 5 M. Veith, H. Lange, K. Bräuer und R. Bachmann, J. Organometal. Chem., 216 (1981) 377.
- 6 M. Veith, J. Organometal. Libr., 12 (1981) 319–342.
- 7 R. Parker und L.H. Sommer, J. Amer. Chem. Soc., 98 (1976) 618.
- 8 A.G. Lee, Chemistry of Thallium, Elsevier, Amsterdam, 1971.
- 9 W.H. Nelson, W.J. Randall und D.F. Martin, Inorg. Synth., 9 (1967) 52.
- 10 C.Z. Moore und W.H. Nelson, Inorg. Chem., 8 (1969) 143.

- 11 O. Popovych und L.B. Rogers, *Spektrochim. Acta*, 21 (1965) 1229.
- 12 H. Koch und H. Kupsch, *Z. Naturforsch. B*, 24 (1969) 398.
- 13 M. Veith, *Z. Naturforsch. B*, 33 (1978) 1.
- 14 M. Veith und O. Recktenwald, *Z. Naturforsch. B*, 36 (1981) 144.
- 15 W.G. Schneider und A.D. Buckingham, *Discuss. Faraday Soc.*, 34 (1962) 147.
- 16 L.F. Dahl, G.L. Davis, D.L. Wampler und R. West, *J. Inorg. Chem.*, 24 (1962) 52.
- 17 M. Veith, M. Grosser und O. Recktenwald, *J. Organometal. Chem.*, 216 (1981) 27.
- 18 J.D. Cotton, D.J. Davidson und M.F. Lappert, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1976) 2275.
- 19 R. West und R. Riley, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 5 (1958) 295.
- 20 M. Veith, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 446 (1978) 227.